

Production of nano-crystalline titanium di:oxide

Publication number: DE19725616

Publication date: 1998-11-19

Inventor: WANG ZHI-CHANG (CN); BILL JOACHIM DR (DE);
NIESEN THOMAS DR (DE); ALDINGER FRITZ PROF
DR (DE)

Applicant: MAX PLANCK GESELLSCHAFT (DE)

Classification:

- **international:** *C01G23/047; C01G23/08; C01G23/00*; (IPC1-7):
C01G23/053

- **European:** C01G23/047; C01G23/08; Y01N6/00

Application number: DE19971025616 19970617

Priority number(s): DE19971025616 19970617

[Report a data error here](#)

Abstract of **DE19725616**

Production of nano-crystalline TiO₂ in anatase form having a particle size of 10-55 nm comprises reacting a matatitanic acid slurry in water in the presence of a water soluble active component, which decomposes at a temperature above the decomposition temperature of matatitanic acid and the conversion temperature of amorphous TiO₂ to anatase but below the temperature of the accelerated crystal growth of TiO₂, by heating to 150-400 deg C.

.....
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND

DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ **Patentschrift**
⑯ **DE 197 25 616 C 1**

⑯ Int. Cl. 6:
C 01 G 23/053

⑯ Aktenzeichen: 197 25 616.3-41
⑯ Anmeldetag: 17. 6. 97
⑯ Offenlegungstag: -
⑯ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 19. 11. 98

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑯ Patentinhaber:
Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der
Wissenschaften e.V., 80539 München, DE
⑯ Vertreter:
H. Weickmann und Kollegen, 81679 München

⑯ Erfinder:
Wang, Zhi-Chang, Shenyang, CN; Bill, Joachim, Dr.,
71254 Ditzingen, DE; Niesen, Thomas, Dr., 71229
Leonberg, DE; Aldinger, Fritz, Prof.Dr., 70771
Leinfelden-Echterdingen, DE
⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
DE-OS 19 25 606

⑯ Herstellung nanokristallinen Titandioxids aus Metatitansäure

⑯ Es wird ein Verfahren zur Herstellung von nanokristallinem TiO₂ in Anatasform beschrieben, bei dem man eine Metatitansäureaufschämmung in Wasser in Gegenwart einer wasserlöslichen aktiven Komponente, die sich bei einer Temperatur, die über der Zersetzungstemperatur von Metatitansäure und der Umwandlungstemperatur von amorphem TiO₂ zu Anatas aber unter der Temperatur des beschleunigten Kristallwachstums von TiO₂ liegt, rückstandsfrei zersetzt, auf eine Temperatur, bei der die Zersetzung der aktiven Komponente eingeleitet wird und welche zwischen 150 und 400°C liegt, erhitzt, bis sich Anataskristalle einer Größe zwischen 10 und 55 nm gebildet haben.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von nanokristallinem Titandioxid (TiO_2) in Anatasform aus Metatitansäure (H_2TiO_3 , Titandioxid-Hydrat).

Nanokristallines Titandioxid ist ein Fotohalbleiter mit herausragendem Brechungsindex und daraus resultierenden interessanten optischen Eigenschaften. So absorbiert nanokristallines Titandioxid ultraviolettes Licht, ist aber transparent für sichtbares Licht. Diese Eigenschaft macht nanokristallines Titandioxid für viele Anwendungen geeignet. Nanokristallines Titandioxid wird z. B. in Haut-Kosmetika, Kunststoffen, Lacken, in der Fotokatalyse und in anderen Produkten eingesetzt, bei denen eine hohe Stabilität, Nicht-Toxizität oder/und ein guter UV-Schutz von Bedeutung sind.

Zur Zeit wird über 90% des Titan-Weltverbrauchs für die Produktion von Titandioxidpigmenten mit einer Partikelgröße $\geq 200 \text{ nm}$ verwendet. Der größte Teil der Titandioxidproduktion erfolgt nach dem Sulfatverfahren (mit Metatitansäure als Zwischenprodukt) oder dem Chloridverfahren (mit Titanetrachlorid als Zwischenprodukt). Die dabei erhaltenen Titandioxidpigmente mit einer Partikelgröße $\geq 200 \text{ nm}$ werden vor allem als Weißpigmente in Beschichtungen, Kunststoffen, Druckfarben oder Papier verwendet.

DE-OS 19 25 606 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von nanokristallinem TiO_2 in Anatasform mit einer Teilchengröße von 10 bis 50 nm, bei dem von einer Metatitansäureaufschämmung in Wasser, wie sie bei dem Sulfatverfahren erhalten wird, ausgegangen wird. Bei dem Verfahren gemäß DE-OS 19 25 606 wird eine Titansulfat/Eisensulfat-Lösung unter Bildung von wasserhaltigem Titanoxid hydrolysiert, dieses wasserhaltige Oxid zur Entfernung der löslichen Eisensalze filtriert, gebleicht und gewaschen, dann wird eine wässrige Aufschämmung des gebleichten wasserhaltigen Oxids gebildet und diese Aufschämmung zur Erhöhung des pH-Werts der Aufschämmung auf mindestens 6,0 mit einer ausreichenden Menge einer ammoniakalischen Verbindung, wie Ammoniumhydroxid, Ammoniumcarbonat oder Ammoniakgas behandelt. Dieses neutralisierte wasserhaltige Oxid wird dann zur Entfernung von praktisch dem gesamten gebildeten Ammoniumsulfat gewaschen und das gewaschene wasserhaltige Titanoxid wird bei 250 bis 700°C unter Bildung weicher Aggregate aus Titandioxidkristallen mit einer durchschnittlichen Einzelteilgröße im Bereich von 10 nm bis 50 nm getrocknet. Diese Aggregate müssen zur Erzielung von nanokristallinem TiO_2 anschließend zu feinem Pulver vermahlen werden.

Es besteht daher ein großer Bedarf an der Entwicklung neuer Methoden zur Herstellung nanokristallinen Titandioxids, insbesondere von Methoden, bei denen die Herstellung direkt aus leicht erhältlichen und preisgünstigen Ausgangsprodukten in großem Maßstab und mit hoher Ausbeute erfolgen kann.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, ein Verfahren zur Herstellung von nanokristallinem TiO_2 bereitzustellen, das die Verwendung leicht und in großen Mengen erhältlicher Ausgangsmaterialien ermöglicht und mit dem nanokristallinen TiO_2 in großem Maßstab hergestellt werden kann.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren zur Herstellung von nanokristallinem TiO_2 in Anatasform mit einer Teilchengröße zwischen 10 und 55 nm, bei dem man von einer Metatitansäureaufschämmung in Wasser ausgeht gelöst, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Metatitansäureaufschämmung in Wasser in Gegenwart einer wasserlöslichen aktiven Komponente, die sich bei einer Temperatur, die über der Zersetzungstemperatur

von Metatitansäure und der Umwandlungstemperatur von amorphem TiO_2 zu Anatas, aber unter der Temperatur des beschleunigten Kristallwachstums von TiO_2 liegt, rückstandslos zerlegt, auf eine die Zersetzung der aktiven Komponente einleitende Temperatur zwischen 150 und 400°C erhitzt.

Das erfindungsgemäß Verfahren ermöglicht die Herstellung von nanokristallinem Titandioxid mit einer Kristallitgröße zwischen 10 und 55 nm, bevorzugt zwischen 10 und 20 nm. Dies wird dadurch erreicht, dass man eine Metatitansäureaufschämmung in Gegenwart einer aktiven, zersetzbaren Komponente, insbesondere Ammoniumnitrat, erhitzt, wobei die Zersetzung der Metatitansäure zu nanokristallinem Titandioxid eingeleitet wird. Günstigerweise wird eine Metatitansäureaufschämmung verwendet, wie sie bei einem Produktionsprozess der Industrie, z. B. beim Sulfat-Verfahren als Zwischenprodukt anfällt. Eine typische Aufschämmung enthält dabei 70 bis 90 Masse-% feste Metatitansäure und 10 bis 30 Masse-% Wasser. Verunreinigungen liegen, falls überhaupt, günstigerweise nur in sehr geringer Konzentration vor. Andererseits kann eine wässrige Metatitansäureaufschämmung auch durch Hydrolyse von Titanetrachlorid (dem Zwischenprodukt des Chloridverfahrens) in Wasser, gefolgt von Neutralisation mit wässriger Ammoniumkarbonat oder Alkalilauge erhalten werden.

Der Metatitansäureaufschämmung wird eine wasserlösliche, aktive Komponente zugegeben, die sich bei einer Temperatur, die über der Zersetzungstemperatur von Metatitansäure und der Umwandlungstemperatur von amorphem TiO_2 zu Anatas aber unter der Temperatur des beschleunigten Kristallwachstums von TiO_2 liegt, rückstandslos zerlegt, zugegeben. Die aktive, zersetzbare Verbindung ist ausreichend wasserlöslich, um ein einfaches Mischen mit der wässrigen Metatitansäureaufschämmung zu ermöglichen. Weiterhin ist die aktive Verbindung ausreichend stabil, um ihren Transport, ihre Lagerung und Handhabung auch im industriellen Maßstab sicher durchführen zu können. Als aktive Verbindung wird bevorzugt eine Verbindung ausgewählt, deren Zersetzungsprodukte leicht aus dem gebildeten TiO_2 -Produkt entfernt werden können. Es ist auch vorteilhaft, als aktive Verbindung eine Verbindung einzusetzen, die ein Oxidationsmittel ist, um sicherzustellen, dass das Reaktionsprodukt reines TiO_2 ist und nicht Anteile an $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ enthält. Bevorzugt wird als aktive Verbindung Ammoniumnitrat (NH_4NO_3) verwendet.

Das Gemisch aus wässriger Metatitansäureaufschämmung und aktiver Komponente wird dann erhitzt, um Wasser zu verdampfen und die Metatitansäure in das gewünschte nanokristalline Titandioxid umzuwandeln. Dies wird bevorzugt in Gegenwart von 1,0 bis 20,0 Masse-% der zersetzbaren, aktiven Komponente durchgeführt. Der Anteil der aktiven zersetzbaren Komponente wird dabei in Abhängigkeit von der Art der verwendeten zersetzbaren Komponente, der Ansatzgröße und der Reaktionsweise ausgewählt. Die Metatitansäureaufschämmung wird auf eine Temperatur erhitzt, bei der die Zersetzung der aktiven Komponente eingeleitet wird und welche zwischen 150 und 400°C, bevorzugt zwischen 150 und 350°C und besonders bevorzugt zwischen 150 und 250°C liegt. Die Dauer der Wärmebehandlung wird ebenfalls in Abhängigkeit von der verwendeten zersetzbaren Komponente, der Ansatzgröße und der Reaktionsweise ausgewählt und beträgt bevorzugt 2 bis 100 Stunden, besonders bevorzugt 2 bis 36 Stunden. Nach beendeter Reaktion kann das Reaktionsprodukt, z. B. mit Wasser und Aceton, gewaschen und im Vakuum getrocknet werden, wobei man ein reines, trockenes, weißes Pulver erhält. Die Kristallitform und Kristallitgröße hängt von der verwendeten Metatitansäureaufschämmung und

der zersetzbaren Komponente, der zugesetzten Menge der zersetzbaren Komponente und der Reaktionstemperatur ab. Mit dem erfundungsgemäßen Verfahren kann nanokristallines TiO_2 in Anatasform hergestellt werden, dessen Anatas-kristalle eine Größe zwischen 10 und 55 nm, bevorzugt zwischen 10 und 20 nm aufweisen. 5

Grundsätzlich kann für das erfundungsgemäße Verfahren eine beliebige wässrige Metatitansäureaufschämmung verwendet werden. Bevorzugt verwendet man eine Metatitansäureaufschämmung, wie sie als Zwischenprodukt der TiO_2 -Pigmentherstellung nach dem Sulfatverfahren erhalten wird. Eine solche Metatitansäureaufschämmung fällt üblicherweise mit hoher Reinheit an und ist leicht in großen Mengen erhältlich, sodass sie direkt im erfundungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden kann. Weiterhin ist es bevorzugt, eine durch Hydrolyse von TiCl_4 hergestellte Metatitansäureaufschämmung zu verwenden. TiCl_4 fällt z. B. in großem Umfang als Zwischenprodukt beim Chloridverfahren zur TiO_2 -Pigmentherstellung an. 10

Das Gemisch aus Metatitansäureaufschämmung und aktiver Komponente wird bevorzugt mit einer Geschwindigkeit von 0,5 bis 5°C/min. besonders bevorzugt von 0,5 bis 2°C/min bis zur gewünschten Temperatur erhitzt. 20

Während des Erhitzens wird das Gemisch bevorzugt bewegt, z. B. mit einer Rührvorrichtung. Man kann auch wenigstens einen Teil der Erhitzungsbehandlung bei verringertem Druck, insbesondere im Vakuum durchführen. 25

Bei einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur über 250°C kann es zur Bildung von TiO_2 -Staub kommen, welcher bevorzugt durch Abkühlung gesammelt wird und somit anschließend dem Verfahren rückgeführt werden kann. Das nach der Wärmebehandlung erhaltene Produkt wird bevorzugt gewaschen, z. B. mit Wasser und Aceton oder anderen wässrigen oder/und organischen Lösungen, um die Reinheit des Produkts weiter zu erhöhen. Nach dem Trocknen, z. B. unter Vakuum, erhält man das Produkt als weißes, trockenes, reines Pulver mit der gewünschten Kristallgröße zwischen 10 und 55 nm. Es ist weiterhin möglich, die Kristallgröße durch eine anschließende Wärmebehandlung des erhaltenen Produkts weiter zu verändern, um Kristalle der gewünschten Größe zu erhalten. 30 35 40

Die Erfindung wird durch das folgende Beispiel weiter veranschaulicht.

Beispiel

45

0,5 kg festes Ammoniumnitrat (≥ 98% Reinheit) wird in 0,5 kg Wasser gelöst. Die Lösung wird zu 10 kg einer Metatitansäureaufschämmung gegeben, die einem industriellen Herstellungsprozess (Sulfatverfahren) entnommen wird. Die resultierende Mischung wird für eine Stunde gerührt, dann bei einer Heizrate von 1°C pro Minute auf 90°C erhitzt und bei dieser Temperatur für eine Stunde unter Evakuierung gerührt. Die Mischung wird bei gleicher Heizrate auf 200°C erhitzt, unter Evakuierung für zwei Tage bei dieser Temperatur gehalten, dann bei gleicher Heizrate auf 250°C erhitzt und unter Evakuierung für einen Tag bei dieser Temperatur gehalten. Das Produkt wird mit Wasser und Aceton gewaschen. Der Feststoff wird bei 110°C im Vakuum getrocknet. Das erhaltene trockene Pulver (6,5 kg) ist Titandioxid in reiner Anatasform mit einer mittleren Kristallitgröße von 11 nm. Durch Auslagern bei 500°C für 2 h lässt sich die Kristallitgröße auf 17 nm, durch Auslagern bei 900°C für 2 h auf 55 nm erhöhen. 50 55 60

TiO_2 in Anatasform mit einer Teilchengröße zwischen 10 und 55 nm, bei dem man von einer Metatitansäureaufschämmung in Wasser ausgeht, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die Metatitansäureaufschämmung in Wasser in Gegenwart einer wasserlöslichen aktiven Komponente, die sich bei einer Temperatur, die über der Zersetzungstemperatur von Metatitansäure und der Umwandlungstemperatur von amorphem TiO_2 zu Anatas aber unter der Temperatur des beschleunigten Kristallwachstums von TiO_2 liegt, rückstandsfrei zersetzt, auf eine die Zersetzung der aktiven Komponente einleitende Temperatur zwischen 150 und 400°C erhitzt. 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als wasserlösliche aktive Komponente Ammoniumnitrat verwendet. 15

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Metatitansäureaufschämmung verwendet wie sie als Zwischenprodukt der TiO_2 -Pigmentherstellung nach dem Sulfatverfahren erhalten wird. 20

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man eine durch Hydrolyse von TiCl_4 hergestellte Metatitansäureaufschämmung verwendet. 25

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Erhitzung zwischen 2 und 100 Stunden vornimmt. 30

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Aufschämmung mit einer Geschwindigkeit von 0,5 bis 5 °C/min erhitzt, insbesondere unter Bewegung. 35

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man wenigstens einen Teil der Erhitzungsbehandlung im Vakuum durchführt. 40

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man bei einer Temperatur über 250°C entwickelten TiO_2 -Staub durch Abkühlung sammelt. 45

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das erhaltene Produkt gewaschen wird. 50

Patentansprüche

65

1. Verfahren zur Herstellung von nanokristallinem

- Leerseite -